

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-329676

(43)Date of publication of application : 30.11.1999

(51)Int.Cl.

H05B 3/14

(21)Application number : 10-132010

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 14.05.1998

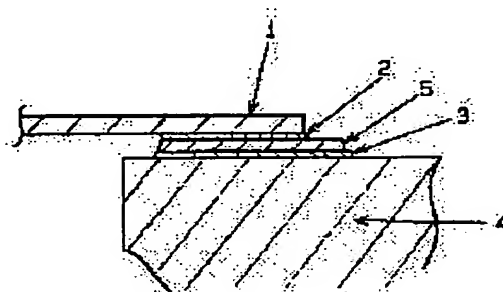
(72)Inventor : MAEDA KOJI

(54) JOINED CERAMICS AND METAL BODY, CERAMIC HEATER USING SAME, AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To perform a stable joint of high strength, by providing, on a surface of nitride ceramics, a metallized layer including a V compound such as vanadium nitride or vanadium carbide and a metallic layer having Ni and/or a Ni compound as main constituent and a specific porosity, and joining a metallic member to the metallic layer.

SOLUTION: Porosity of a metallic layer is 5 to 20%. A mixture of V fine powder of 1 to 30 wt.%, preferably 2 to 10 wt.%, Ni fine powder, an organic binder, etc., is prepared and spread on a surface of nitride ceramics 4, and heated to 1000 to 1200° C in a vacuum atmosphere of 1×10^{-3} Torr or under for 15 minutes. A lusterless silvery metallic layer 5 and a metallized layer 3 which is a boundary face between the layer 5 and the ceramics 4, are thereby obtained. The metallic layer 5 and a metallic member 1 to be joined are supplied with a brazing filler metal 2 therebetween, and heated/brazed, thus a joined body of a structure including cushioning materials is obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-329676

(43) 公開日 平成11年(1999)11月30日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 5 B 3/14

識別記号

F I

H 0 5 B 3/14

B

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平10-132010

(22) 出願日

平成10年(1998)5月14日

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田烏羽殿町6番地

(72) 発明者 前田 康治

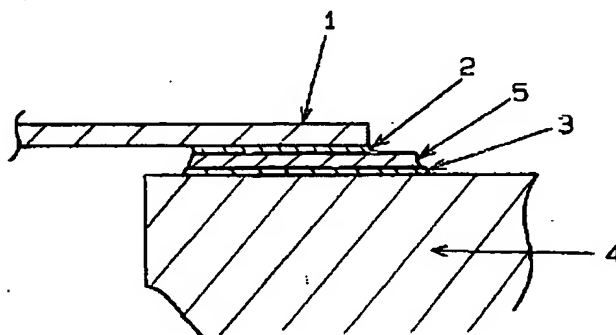
鹿児島県国分市山下町1番1号 京セラ株式会社鹿児島国分工場内

(54) 【発明の名称】 セラミックスと金属の接合体及びこれを用いたセラミックヒータ、ならびにその製造方法

(57) 【要約】

【課題】セラミックスと金属の接合体において、熱膨張の差で生じる残留応力による接合強度の低下を防止する。

【解決手段】窒化物系セラミックスの表面に、Vの化合物を含むメタライズ層と、その上にNi及び/又はNiの化合物を主成分とした気孔率5～20%の金属層を備え、この上にろう材を介して金属部材を接合する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】窒化物系セラミックスの表面に、窒化バナジウム、炭化バナジウムなどのVの化合物を含むメタライズ層と、その上にNi及び／又はNiの化合物を主成分とした気孔率5～20%の金属層を備え、該金属層に金属部材を接合してなる金属とセラミックスの接合体。

【請求項2】窒化物系セラミックスの表面に、1～30重量%のVの微粉末とNiの微粉末と有機系バインダー等を加えた混合物を塗布し、 1×10^{-3} torr以下の真空雰囲気中で1000～1200℃に加熱することによって、セラミックス表面に、窒化バナジウム、炭化バナジウムなどのVの化合物を含むメタライズ層と、その上に接するように、Ni及び／又はNiの化合物を主成分とした気孔率5～20%の金属層を同時に形成した後、この金属層に金属部材を接合する工程からなる金属とセラミックの接合体の製造方法。

【請求項3】窒化物系セラミックスの内部に発熱抵抗体を埋設し、上記セラミックスの表面に、窒化バナジウム、炭化バナジウムなどのVの化合物を含むメタライズ層と、その上にNi及び／又はNiの化合物を主成分とした気孔率5～20%の金属層を備え、該金属層に金属端子部を接合したことを特徴とするセラミックヒータ。

【請求項4】窒化物系セラミックスの表面に、1～30重量%のVの微粉末とNiの微粉末と有機系バインダー等を加えた混合物を塗布し、 1×10^{-3} torr以下の真空雰囲気中で1000～1200℃に加熱することによって、セラミックス表面に窒化バナジウム、炭化バナジウムなどのVの化合物を含むメタライズ層と、その上に接するように、Ni及び／又はNiの化合物を主成分とした気孔率5～20%の金属層を同時に形成し、この金属層に金属端子部を接合する工程からなるセラミックヒータの製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明はセラミックと金属の接合体及びこれを用いたセラミックヒータに関し、特にセラミックと金属を接合する際に有用な金属層を、セラミック表面のメタライズと同時に形成する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、セラミックスと金属を接合するには、セラミックス表面をMo-Mn法でメタライズ（金属化）し、さらにNiメッキを施したのち、銀ロウ材で金属とロウ接する方法や、活性金属法などが広く一般的に利用されている。

【0003】しかし、先のMo-Mn法はアルミナ等の酸化物系セラミックスには広く採用されているが、窒化珪素セラミックス等の非酸化物系セラミックスへの適用は困難である。また、活性金属法はメタライズとロウ接とを同時に行うために、銀ロウ中に活性金属であるTi

を含有させたAg-Cu-Ti系、Ag-Cu-In-Ti系などのロウ材を使用してセラミックと直接反応させて接合するなど改善が見られるが、十分な強度を有し、耐酸化性、耐熱性に優れた接合体は得られていないのが現状である。

【0004】通常セラミックスと金属を加熱接合する場合、両者の熱膨張差により冷却過程で接合部の付近に残留応力が働き、接合体の接合強度の低下やセラミックスに割れ等が発生する。そこで、この残留応力を低減するため、両者の間にMo、W、Fe-Ni-Co合金等の低熱膨張金属を挿入して接合したり、Ni、銅、アルミニウム等の軟質金属板を挟み込んで接合するようにしている。

【0005】これらの軟質金属のなかで、銅は耐力が低いため応力がかかる接合体に使用すると銅の部分が変形してしまう。アルミニウムも同様であり、さらに融点が低いために高温で使用する接合体には使用できない。一方、Niは耐力があり、耐酸化性、耐熱性の面で優れた特性を持っているので、セラミックスと金属の接合用の緩衝材として適している。しかし、熱膨張の小さい高純度な窒化物系セラミックスと接合される金属の間に単純にNi板を挿入しても、両者（Ni板とセラミックス）の熱膨張差により冷却過程での残留応力が大きく影響し、セラミックスに割れが発生してしまうため、高い接合強度を有する接合体は得られない。

【0006】前述したように活性金属法によるメタライズでは、Ag-Cu系のロウ材中に活性金属としてTiを使用したものが多い。ここで、このAg-Cu-Ti系ロウ材と窒化物系セラミックス（ここでは窒化珪素セラミックス）と金属板の3種類の物質の接合を例にその接合メカニズムと実際の問題点について考えてみる。

【0007】図3に示すようにAg-Cu-Ti系ロウ材2と窒化珪素を主成分とするセラミックス4との界面にはTiN及びTi₅Si₃の反応層によるメタライズ層3が生成され、この層の形成によりAg-Cu-Ti系ロウ材と接していた窒化珪素セラミックスの表面はメタライズ（金属化）されるものと考えられる。

【0008】このTiN及びTi₅Si₃のメタライズ層3の上にAg-Cu合金のロウ材2が流れ、さらにこのロウ材2と金属部材1とがロウ付けされることにより3種類の物質の接合体が得られる。

【0009】しかし、加熱接合される金属とセラミックとの熱膨張の差が大きいと冷却過程で接合部付近に残留応力が発生する。この場合に、接合される金属板がNi板であっても、窒化珪素セラミックとNi板の熱膨張の差で生じる残留応力がロウ材中あるいはセラミック表面に働き、接合体の接合強度の低下やセラミックの割れが問題となる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】上記のようにNiはセ

ラミックスと金属の接合に使用する緩衝材として優れた特性を有するが、Ni板そのままでは十分に満足できる緩衝材とは言えない。それは、先に述べたセラミックスとNi板との熱膨張の差で生じる残留応力がロウ材中あるいはセラミックス表面に働き、接合体の接合強度の低下やセラミックスの割れにより接合強度がばらつくからである。

【0011】また、その他の軟質金属（たとえば銅など）は耐熱性や耐食性に問題があり、十分に満足できる緩衝材、緩衝層とはならない。

【0012】

【目的】本発明は、セラミックスと金属とを高強度でかつ安定した接合を行うために必要な緩衝層の形成方法、およびその緩衝層を有する金属とセラミックスの接合体を提供するものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明はセラミックスと金属との接合において、両者の熱膨張差で生じる残留応力を吸収・緩和するために、窒化物系セラミックスの表面に、窒化バナジウム、炭化バナジウムなどのVの化合物を含むメタライズ面と、その上にNi及び／又はNiの化合物（珪化ニッケルなど）を主成分とした気孔率5～20%の金属層を備え、該金属層上に金属部材を接合してなる金属とセラミックスの接合体を特徴とする。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の具体的な実施例を図1を用いて説明する。

【0015】図1は、窒化珪素（ Si_3N_4 ）を主成分とする円柱状のセラミックス4とNi線やFe-Ni-Co合金等からなる金具の金属部材1を接合したものである。この接合構造は、セラミックス4の表面にVの化合物を含むメタライズ層3を備え、その上に気孔を有する金属層5を形成し、該金属層5上にロウ材2によって金属部材1を接合したものである。

【0016】このような接合構造を得るためには、活性金属としてV（バナジウム）を1～30重量%、好ましくは2～10重量%含み、残部がNi金属微粉からなり、さらに有機バインダーを含む混合物を用意し、この混合物をセラミックス4上に塗布し、真空雰囲気中で約1050℃まで加熱して15分間保持する。なお、この処理温度は1000～1200℃が最適であり、これ以上の温度ではNi微粉末が溶融して有効な気孔を有する金属層5が得られず、これ以下の低い温度では後で述べる反応が十分に起きずにメタライズすら出来ない。

【0017】その結果、セラミックス4の表面に塗布した前述の混合物は、光沢のない銀色の金属層5及びセラミックス4との界面のメタライズ層3として得られた。この金属層5と、接合される金属部材1との間にロウ材2（例えばAg-Cu系、Au-Cu系など）を添加し加熱ロウ付けすることにより、緩衝材を間に挟んだ構造

のセラミックスと金属の接合体が得られる。

【0018】この接合体の接合部の破断強度は、4点曲げ試験強度で380MPaと高い接合強度が得られた。この時の破断は、セラミックス4との界面のメタライズ層3を一部含む気孔を有する金属層5の内部で起きた。比較のため金属層5なしで接合を行った場合は、一部接合界面を含むセラミックス4の内部で破断し、その強度は210MPaと低いものであった。

【0019】前記のセラミックス4の表面に得られた光沢のない銀色の金属層5の断面をSEM（走査電子顕微鏡）で観察し、断面及び表面をXRD（X線回折）で結晶構造分析を行ったところ、セラミックス4の表面に窒化バナジウム（VN）等のV化合物や珪化ニッケル（NiSiなど）等を含むメタライズ層3が形成され、さらにそのメタライズ層3上に気孔を有する金属層5が形成されている事が確認できた。

【0020】この結果から、セラミックス4の表面に塗布した活性金属V粉末とNi粉末からなる混合物が真空雰囲気中で加熱されることにより、最初セラミックス4の表面と接していた反応性の強い活性金属Vが窒化珪素（ Si_3N_4 ）と反応して珪化バナジウム（ V_3Si_5 、 VSi_3 ）および窒化バナジウム（VN）となり、その反応の際に発生したフリーなSiとNi粉末とが反応して低融点の珪化ニッケル（NiSiなど）が生成され、この低融点の珪化ニッケルを液相として上記の反応がさらに進み、結果として活性金属Vはセラミックス4表面に集まり、珪化バナジウムおよび窒化バナジウムから成る緻密なメタライズ層3と、そのメタライズ層3面上には珪化ニッケルに包まれたNi粒子による金属層5が形成され则认为られる。

【0021】またこの珪化ニッケルとNiを主成分にした金属層5は緻密ではなく気孔が含まれていることが分かった。この気孔について先のSEM写真を画像解析したところ気孔の平均径はおよそ10μmで、気孔率5～20%であり、特に8～16%の領域で4点曲げ強度が高強度で安定することが分かった。

【0022】この反応は、最初に反応性の強い活性金属Vが窒化珪素（ Si_3N_4 ）と反応して珪化バナジウムおよび窒化バナジウムとなることが必要であり、この反応を十分に促進させるためには真空中での熱処理が有効であることが分かった。これは反応性の強い活性金属Vが雰囲気中の物質（たとえば酸素、水素等）と先に反応する事によってVの持つ反応性が弱まり、窒化珪素セラミックスとの反応力が不足するためと考えられる。さらに気孔率5～20%を有するようにするためにも真空中での熱処理温度が重要であり、前述したように処理温度はNiの融点より低い1000～1200℃が最適であり、これ以上の温度では珪化ニッケルを液層としてNi微粉末が溶融して気孔率の低い金属層しか得られず、低い温度では活性金属Vと珪化物セラミックとの反応が不

十分に満足にメタライズすら出来ない。

【0023】そして、この気孔を有する金属層5がセラミックス4と接合される金属部材1との間に存在することで、加熱接合時の熱膨張差による残留応力が吸収され接合強度の高い安定した接合体を得ることができる。またこの金属層5はNiおよび珪化ニッケルから成る反応層であるため、耐熱性、耐酸化性ともに優れており高温での使用も十分可能である。

【0024】実際に、本発明の接合体を600℃酸化雰囲気中に約200時間放置後、4点曲げ強度を測定しても、接合直後の初期状態のものと大差ない高い値が得られた。

【0025】なお、Niと珪化ニッケルを主成分とした気孔率5～20%の金属層5の気孔率は、以下のようにして測定する。

【0026】1. 接合部を、ダイヤモンドカッターで切断し、多孔質の金属層5が見えるようにする。

【0027】2. 切断面を、5%濃度の希硝酸溶液に30秒間浸漬して、研磨ダレを除去する。

【0028】3. 上記処理済みの切断面について500倍でSEM写真を撮影する。

【0029】4. 上記SEM写真をベースに、金属層5の画像解析により、気孔率を測定する。

【0030】気孔を有する金属層5の気孔率が5～20%が好ましい理由は、気孔率が5%未満だと、金属層5の剛性が高く、応力緩和効果が期待できないからである。また、気孔率を20%より大きくすると、気孔を有する金属層5自体の強度が弱くなり、金属層5部分から破壊してしまうからである。

【0031】金属層5の厚みは、0.05～0.50mmであることが好ましい。厚みが0.05mm未満では十分な応力緩和が期待できないからである。応力緩和層としての金属層5の厚みの上限はないが、上限を0.50mmとするのは、ペーストを肉盛りする加工上の制約を考慮したものである。

【0032】また、セラミックス4を窒化物系セラミックスとしたのは、窒化珪素、窒化アルミニウム、および窒化アルミニウムと窒化珪素の混合系もその範疇に含むことを意味する。好ましくは、高強度が期待できる窒化珪素質セラミックとすることが望ましい。

【0033】本発明のセラミックスと金属の接合体は、セラミックヒータの電極取り出し部や、セラミックタペットの金属とセラミックの接合部、セラミック製の半導体パッケージの端子の接合部等に利用できる。

【0034】例えば、セラミックヒータに適用した例を図2に示す。

【0035】図2に示すように、発熱抵抗体を埋設した窒素化合物系のセラミックス4の一部に、上記発熱抵抗体の電極取り出し部を形成し、この部分において、上述したようなメタライズ層3と金属層5を形成して、ロウ材2を用いて金属部材1としてリード線を接合することができる。

【0036】

【実施例】本発明のセラミックスと金属の接合体について接合強度を評価する試験を行った。

【0037】まず、図4に示したようなテストサンプルを作成した。同一形状の窒化珪素を主成分とする円柱状のセラミックス4と、Niからなる円柱状の金属部材1を準備し、それぞれの接合する端面を#600番の砥石で研削仕上げする。その後、セラミックス4の接合面に、微粉Ni96重量%と微粉V4重量%と若干の有機系バインダー等を混合したペーストを0.20mm塗布する。乾燥後、真空炉中1000～1200℃で焼き付ける。その後、得られた金属層5上にロウ材2を塗布し、金属部材1を重ねて固定し、十分乾燥した後、真空炉中でロウ付けしてテストサンプルを作成した。

【0038】一方、比較例として、円柱状の窒化珪素を主成分とするセラミックス4の接合面に直接Au-Niロウを塗布した後、円柱状のNiからなる金属部材1を重ねて固定し、充分乾燥した後真空炉でロウ付けしたものを用いた。

【0039】各サンプルの金属層5の焼き付け温度と、金属部材1のロウ付け温度は、表1中に表記した。また、接合部のメタライズ強度は、4点曲げ強度で評価した。

【0040】結果を表1、2に示すように、本発明の範囲内で多孔質の金属層5を備えたものは曲げ強度が高く接合強度が高いことがわかる。

【0041】

【表1】

サンプル	緩衝層	メタライズ温度 (℃)	金属層気孔率 (%)	ロウ材種類	ロウ付け温度 (℃)
比較例1	無し	1200	—	Au-Ni	960-980
実施例1	有り	1050	8	Au-Ni	↑
実施例2	有り	↑	14	↑	↑
実施例3	有り	1000	22	Au-Ni	↑
実施例4	有り	1100	8	Au-Ni	↑
実施例5	有り	1150	5	Au-Ni	↑
実施例6	有り	1050	10	Au-Cu	940-960
実施例7	有り	↑	8	↑	↑
実施例8	有り	↑	12	Ag-Cu	780-820
実施例9	有り	↑	10	↑	↑
実施例10	有り	1200	2	Au-Ni	960-980

【0042】

【表2】

サンプル	評価条件	4点曲げ 強度(MPa)	破壊モード
比較例1	初期状態	210	磁器内部
実施例1	↑	380	緩衝材内部+メタライズ 界面
実施例2	600℃放置後	360	↑
実施例3	初期状態	340	↑
実施例4	↑	370	↑
実施例5	600℃放置後	380	↑
実施例6	↑	320	↑
実施例7	600℃放置後	—	ロウ材の酸化劣化
実施例8	初期状態	280	緩衝材内部+メタライズ 界面
実施例9	600℃放置後	—	ロウ材の酸化劣化
実施例10	初期状態	180	磁器内部+メタライズ 界面

【0043】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、熱膨張の差で生じる残留応力による接合強度の低下を防止し、耐久性に優れたセラミックスと金属の接合体を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のセラミックスと金属の接合体の断面構造を示した図である。

【図2】本発明のセラミックヒータを示す斜視図である。

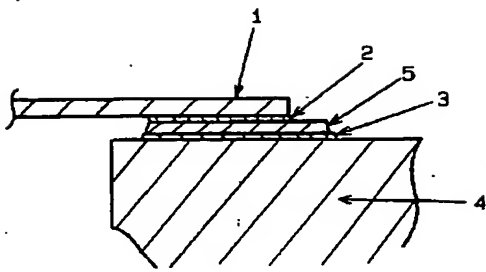
【図3】従来のセラミックスと金属の接合体の断面構造を示した図である。

【図4】本発明のテストサンプルを示した図である。

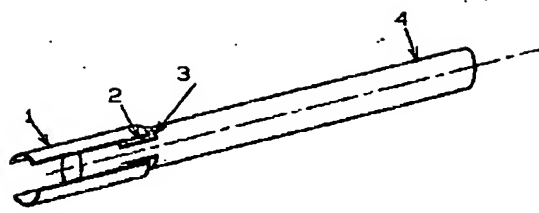
【符号の説明】

- 1：金属部材
- 2：ロウ材
- 3：メタライズ層
- 4：セラミックス
- 5：金属層

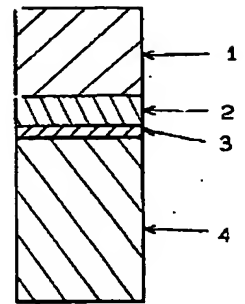
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

